

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-293769

(43)Date of publication of application : 21.10.1994

(51)Int.Cl.

C07D487/22
C09B 47/067
G03G 5/06

(21)Application number : 05-328930

(71)Applicant : KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 24.12.1993

(72)Inventor : YONEHARA YOSHITOMO
SHIMIZU MIEKO
BOKU SHIYOSHIN

(30)Priority

Priority number : 05 24555 Priority date : 12.02.1993 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF METAL PHTHALOCYANINE AND PHOTSENSITIVE MATERIAL FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the production of a high-purity metal phthalocyanine free from impurities such as nuclear-chlorinated impurity and non-metallic phthalocyanine by a simple one-stage reaction and to obtain a photosensitive material having excellent electrophotographic characteristics.

CONSTITUTION: A phthalonitrile compound is made to react with a metal alkoxide in the presence of a compound having (C=X)NH₂ group, e.g. urea, amide compound or thioamide compound or ammonia. The metal phthalocyanine produced by the synthesis is used as a constituent component of a photosensitive material for electrophotography.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公開特許公報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平6-293769

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 7 D 487/22 | | 7019-4C | | |
| C 0 9 B 47/067 | | 7306-4H | | |
| G 0 3 G 5/06 | 3 7 1 | 9221-2H | | |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L （全 10 頁）

(21)出願番号 特願平5-328930

(22)出願日 平成5年(1993)12月24日

(31)優先権主張番号 特願平5-24555

(32)優先日 平5(1993)2月12日

(33)優先権主張国 日本（J P）

(71)出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所
千葉県佐倉市坂戸631番地

(72)発明者 米原 祥友

千葉県佐倉市千成1-1-1

(72)発明者 清水 美枝子

千葉県千葉市若葉区若松町73-37

(72)発明者 朴 鎭震

千葉県佐倉市大崎台3-4-5

(74)代理人 弁理士 志賀 正武（外2名）

(54)【発明の名称】 金属フタロシアニン類の製造方法および電子写真感光体

(57)【要約】

【目的】 金属フタロシアニンの新規な製造方法およびその製造方法で得た金属フタロシアニンを用いた電子写真感光体に関し、一段の簡易な反応で、核塩素化不純物や無金属フタロシアニン等の不純物を含有しない高純度金属フタロシアニンを製造できるようにし、電子写真特性に優れた感光体を作製できるようにする。

【構成】 — (C=X) NH₂ 基を有する化合物、例えば尿素、アミド化合物またはチオアミド化合物、あるいはアンモニアの存在下に、フタロニトリル類と金属アルコキシドとを反応させる。この合成法により得た金属フタロシアニンを含有する電子写真感光体を構成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $-(C=X)NH_2$ 基を有する化合物

(式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す) および／またはアンモニアの存在下に、フタロニトリル類と金属アルコキシドとを反応させることを特徴とする金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項2】 金属アルコキシドとして、チタンテトラアルコキシドを用いることを特徴とする請求項1記載の金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項3】 上記反応を有機溶媒中で行うことを特徴とする請求項1または2記載の金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項4】 上記有機溶媒として、アルコール系溶媒を用いることを特徴とする請求項3記載の金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項5】 上記 $-(C=X)NH_2$ 基を有する化合物(式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す) および／またはアンモニアとして、一般式 $R(C=X)NH_2$ (式中、Rはアミノ基、アルキル基またはアリール基を、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す) で表される化合物および／またはアンモニアを用いることを特徴とする請求項1、2、3または4のいずれかに記載の金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項6】 上記 $-(C=X)NH_2$ 基を有する化合物(式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す) および／またはアンモニアとして、尿素、脂肪族アミドおよび芳香族アミドからなる群から選ばれる1種以上の化合物を用いることを特徴とする請求項1、2、3または4のいずれかに記載の金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項7】 上記 $-(C=X)NH_2$ 基を有する化合物(式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す) および／またはアンモニアとして、尿素および／またはアンモニアを用いることを特徴とする請求項1、2、3または4のいずれかに記載の金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項8】 上記 $-(C=X)NH_2$ 基を有する化合物(式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す) および／またはアンモニアとして、尿素を用いることを特徴とする請求項1、2、3または4のいずれかに記載の金属フタロシアン類の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1つに記載の金属フタロシアン類の製造方法で得られた金属フタロシアン類を用いてなることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属フタロシアン類(以下、必要によりMePcと略記することがある)の製造方法およびこの製造方法で製造したMePcを用いた電子写真感光体、例えばコピー機械用感光体、レーザ

2

ープリンター用感光体等に関する。

【0002】

【従来の技術】 フタロシアン類は、塗料、印刷インキ、着色剤および電子材料として有用な化合物であり、中でも、特にオキソチタニウムフタロシアン(以下、必要によりTiOPcと略記することがある)は、近年電子写真感光体として盛んに利用されている化合物である。これらフタロシアン類の製造方法は古くから知られており、Moser等による「Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publ. Co. (NY) (1963年)」あるいは「The Phthalocyanines, CRC Press (1983年)」に詳しく記載されている。これらの方法は、大別して次の3種の方法に分けられる。その第1は、無水フタル酸類、金属あるいはハロゲン化金属および尿素の混合物を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒が併用される。その第2は、フタロニトリル類とハロゲン化金属を高沸点溶媒の存在下あるいは不存在下において加熱する方法である。この方法は、第1の方法で製造できない金属フタロシアン類、例えばアルミニウムフタロシアン類、インジウムフタロシアン類、オキソバナジウムフタロシアン類、オキソチタニウムフタロシアン類、ジルコニウムフタロシアン類等に用いられる。第3の方法は、無水フタル酸類あるいはフタロニトリル類とアンモニアを先ず反応させて、例えば1, 3-ジイミノイソインドリン類等の中間体を製造し、次いでハロゲン化金属と高沸点溶媒中で反応させる方法である。また、TiOPcの製造方法としては、上記引例あるいは特開昭62-256865～256867号公報等に記載されているフタロニトリルと三塩化チタンあるいは四塩化チタンとの反応をクロロナフタレンあるいはキノリンのような高沸点芳香族溶媒中で反応させる方法が一般に用いられている。

【0003】 しかしながら、これらの方法では、高沸点芳香族溶媒中、一般的には200℃以上という高温でハロゲン化金属と無水フタル酸類あるいはフタロニトリル類を反応させるが、MePcのベンゼン環の塩素化が起こり、結果としてMePcと核塩素化MePc [MePc(C1)_n、nは1～16の整数を示す] の混合物が製造される。また、TiOPcに関し、特開平3-11358号公報には、このような核塩素化合物の混入はその電子写真特性を低下せしめ、好ましくないことが記載されている。また、この公報には、四塩化チタンを用いる方法では生成物中のC1の元素分析値は0.38～0.92重量%となると記載されている。更に、特開昭62-256865～256867号公報等によれば、反応後、生成するジクロロチタニウムフタロシアニンの加水分解工程を必要とし、工業的製造上、2工程を必要

とする。

【0004】また、これらの欠点を補う方法として、フタロニトリルとアンモニアの反応を行った後、1, 3-ジイミノイソインドリンを単離し、次いでこの1, 3-ジイミノイソインドリンとチタンテトラブトキシドとの縮合を高沸点溶媒中で行う方法が開示されている（特開平3-11358号公報等）。この方法では、反応上塩素源が無い場合核塩素化合物は副生しない。

【0005】しかし、1, 3-ジイミノイソインドリンとチタンテトラブトキシドとの反応を行うには、あらかじめフタロニトリルとアンモニアの反応を行った後、1, 3-ジイミノイソインドリンの単離を行い、次いで縮合反応を行うという3工程となり、TiOPcの製造工程が長く、煩雑となるという欠点を有する。また、各種MePc類に於いても同様である。

【0006】本発明者らは、これらの欠点を改良すべく検討を行った。その結果、後述の比較例1, 2に示すごとく、チタンテトラアルコキシドをチタン源として用い、フタロニトリルと反応させた場合、および尿素の存在下あるいは不存在下に1, 3-ジイミノイソインドリンと反応させた場合、無金属フタロシアニンが副生するケースが多いという、新たな問題点を見出した。

【0007】また、フタロシアニン類は結晶多形を有する化合物である事が良く知られているが、通常、反応生成物はβ型結晶形を示す事が知られている（Moser等、「Phthalocyanine Compounds, Reinhold Publ. Co. (NY) (1963年)」あるいは「The Phthalocyanines, CRC Press (1983年)」）。TiOPcの電子写真特性に於いては、β型よりα型がより高感度を有する結晶形として知られており、結晶変換法として、アシッドペースト処理法（特開平3-35063号公報）、加水分解時の溶媒処理法（特開平3-59077号公報）あるいはトリフルオロ酢酸溶液からの結晶化（EP460, 565号公報）等が知られている。しかし、アシッドペースト処理法あるいはトリフルオロ酢酸処理ではTiOPcは一部フタレイミドおよびその他の化合物に分解し、結晶変換は行えるものの不純物を増加させるため、好ましい手法とは言えない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上詳述した如く、フタロニトリルと四塩化チタンの反応に於いては、核塩素化合物を副生し、更に加水分解工程を必要とするという欠点を有する。また別途合成法である1, 3-ジイミノイソインドリンとチタンテトラブトキシドとの反応では、あらかじめフタロニトリルとアンモニアの反応を行った後、1, 3-ジイミノイソインドリンの単離を行い、次いで反応を行うという3工程が必要となり、TiOPcの製造工程が長く、煩雑となるという欠点を有す

る。本発明は、このような欠点を排除して、不純物を含有しない純粋なMePcを簡便に製造できるようにした方法とこの方法で製造したMePcを用いた電子写真感光体の提供を目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、核塩素化不純物および無金属フタロシアニンを含有しない純粋なMePcの簡便な一段製造方法を確立すべく、鋭意検討を行った結果、 $-(C=X)NH_2$ 基（式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す）を有する化合物および／またはアンモニアの存在下に、フタロニトリル類と金属アルコキシドとを反応させることによって、本発明の目的が達成できること、また、本製造方法により得たMePcを用いるとその電子写真特性が従来既知の製造方法により得たMePcに比して格段に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、 $-(C=X)NH_2$ 基を有する化合物（式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す）および／またはアンモニアの存在下に、フタロニトリル類と金属アルコキシドとを反応させることを特徴とする金属フタロシアニン類の製造方法、およびこの製造方法で得られた金属フタロシアニン類を用いてなることを特徴とする電子写真感光体を提供するものである。

【0011】以下、本発明を詳しく説明する。まず、MePcの製造方法について説明する。本発明は、 $-(C=X)NH_2$ 基（式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す）を有する化合物および／またはアンモニアの存在下に、フタロニトリル類と金属アルコキシドを反応せしめる点に特徴がある。ここで使用する $-(C=X)NH_2$ 基（式中、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す）を有する化合物および／またはアンモニアに特に制限はないが、中でも一般式 $R(C=X)NH_2$ （式中、Rはアミノ基、アルキル基またはアリール基を、Xは酸素原子またはイオウ原子を示す）で表される化合物および／またはアンモニアが、本発明の特徴を好適に発揮できる点で好ましい。更に、尿素、脂肪族アミドおよび芳香族アミドからなる群から選ばれる1種以上の化合物を用いると、MePcの収率が最も高く、好適である。上記 $-(C=X)NH_2$ 基を有する化合物および／またはアンモニアを具体的に例示すると、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミド、ブチルアミド、ペンタンアミド等の脂肪族アミド、尿素、ベンズアミド、トルアミド等の芳香族アミド、チオ尿素、チオアセトアミド、チオベンズアミド等が示される。工業的見地からは、尿素および／またはアンモニアが推奨されるが、特に尿素は価格および収率の点から最も好ましい。

【0012】フタロニトリル類としてはフタロニトリルが基本骨格であり、3-, 4-, 5-あるいは6-位に種々の置換基が付与してあっても良い。これらを例示す

5

ると、フタロニトリル、3-アルキルフタロニトリル、4-アルキルフタロニトリル、4, 5-ジアルキルフタロニトリル、3-アルコキシフタロニトリル、4-アルコキシフタロニトリル、3, 6-ジアルコキシフタロニトリル、4, 5-ジアルコキシフタロニトリル、4-アルコキシカルボニルフタロニトリル、4, 5-ビス-(アルコキシカルボニル)フタロニトリル、4-ニトロフタロニトリル、4-クロロフタロニトリル、4-フェニルフタロニトリル、4-クミルフェノキシフタロニトリル等が挙げられるが、ここに例示の化合物に限定されるものではない。また、これらは併用することもできる。

【0013】金属アルコキシドとしては、IB族、IIA族、IIB族、IIIA族、IIIB族、IVA族、IVB族、VA族、VB族、VIA族、VIB族、VIIB族およびVIII族の金属アルコキシドを用いることができる。中でもチタンテトラアルコキシドが工業の見地および電子写真特性の点から好ましい。チタンテトラアルコキシドとしては、特に制限はなく、チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-n-プロポキシド、チタンテトラ-2-プロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラフェノキシド等が挙げられるが、例示の化合物に限定されるものではない。また、これらは併用することもできる。

【0014】本発明における反応は、有機溶媒の不存在下あるいは存在下に行うことができる。しかし、工業的には、有機溶媒を用いた方が、操作上有利となる。有機溶媒を用いる場合、フタロシアン合成に用いられる一般の溶媒を用いることができる。すなわち、芳香族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素、含窒素芳香族炭化水素、アルコール、非プロトン性極性溶媒、芳香族エーテル等から任意に選択できる。これらを例示すると、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、クロロナフタレン、メチルナフタレン、メトキシナフタレン、キノリン、ジフェニルエーテル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。また、これらは併用することもできる。低沸点溶媒も使用可能であり、この場合、加圧下で反応を行うことが有利である。工業の見地からは、反応装置や反応操作の面で、沸点が100℃以上の溶媒が好ましい。また、反応時間の点からは、沸点が高い方が短時間で反応が終了するので、より好ましい。

【0015】また、本発明では使用する溶媒の種類を選択する事で、MePcの結晶形、特に、TiOPcの結晶形をコントロールすることができるという利点があり、アルコール系溶媒を用いるとα型結晶形のTiOPcを、芳香族系溶媒を用いるとβ型TiOPcを製造することができる。中でも、電子写真特性の優れたα型結

6

晶形のTiOPcが得られる点でアルコール系溶媒が好ましい。

【0016】更に、本発明では、従来の方法に比べて30～50℃低い温度で同等の反応速度が得られるという利点もあるが、本反応を行うにあたり、反応温度は任意の範囲で選択できる。しかし、反応温度が高すぎると副反応生成物が多くなるので、工業の見地からは、100～300℃の範囲が推奨される。反応時間は、反応温度に依存し、一概に言えないが、1時間から24時間の範囲で終了する。

【0017】本発明に於いて、各原料の混合割合に特に制限はないが、工業の見地からは、フタロニトリル類1モルに対して、-(C=X)NH₂基を有する化合物および/またはアンモニアを0.25～4モル、金属アルコキシドを0.125～4モルの範囲が推奨できる。溶媒を使用する場合、同様に特にその量に制限はないが、工業の見地からは、フタロニトリル類1モルに対し、50～1000mlの範囲が推奨できる。

【0018】更に、本発明に於いて、各原料の仕込順序に特に制限はなく、始めに一括してフタロニトリル類、金属アルコキシドおよび-(C=X)NH₂基を有する化合物、更に必要に応じて溶媒を仕込んで良く、あるいは順次仕込んで差し支えない。また、アンモニアを用いる場合は、始めに一括してフタロニトリル類、金属アルコキシドおよびアンモニア、更に必要に応じて溶媒を、加圧下に仕込んで良く、あるいはフタロニトリル類、金属アルコキシド、更に必要に応じて溶媒の混合物を所定反応温度に加熱した後、アンモニアガスを反応系内に導入しても良い。また、本発明の方法は、-(C=X)NH₂基を有する化合物および/またはアンモニアが金属アルコキシドを活性化していると考えられ、あらかじめ所定の温度で-(C=X)NH₂基を有する化合物および/またはアンモニアと金属アルコキシドを反応せしめた後、フタロニトリル類等を添加することも本発明の特徴を発揮するのに有効な手段となる。

【0019】また、-(C=X)NH₂基を有する化合物および/またはアンモニアの不存在下、アルコール溶媒中で、フタロニトリルあるいは1, 3-ジイミノイソインドリンをチタンテトラブトキシドと反応せしめると、後記比較例に示す如く、無金属フタロシアンを副生することから、本発明の方法は、従来既知の製造方法の反応メカニズム、例えばアンモニア、あるいは尿素の熱分解により生成したアンモニアとフタロニトリル類とが反応して、1, 3-ジイミノイソインドリンを生成し、次いで、金属アルコキシドとの反応で金属フタロシアンを生成するという反応メカニズムとは異なると考えられる。

【0020】次に、電子写真感光体について説明する。電子写真感光体の構成は、通常、特開昭61-239248号公報に記載されている様なMePcのポリマー分

7

散膜を電荷発生層とし、電荷輸送層を別に設けた機能分離型感光体、特開昭59-166959号公報に記載されている様なMePc蒸着膜を電荷発生層とし、電荷輸送層を別に設けた機能分離型感光体および特開昭61-217050号公報に記載されている様なMePcのポリマー分散膜が電荷発生機能と電荷輸送機能を兼ね備えた単層型感光体に大別される。本発明の製造方法により得たMePcはこれらいずれの感光体構成に於いても、従来法により得たMePcを用いた感光体に比して、顕著な感度の向上を示す。

【0021】MePc、特に、TiOPcをポリマー分散膜として使用するとき、そのバインダーポリマーとして特に制限はないが、例示するならば、ビニル化合物の重合体あるいは共重合体、脂肪族あるいは芳香族ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリビニルアセタール、ポリエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂あるいはポリシロキサン樹脂等が挙げられる。また、MePcとして、例えば特開平2-216159号公報に記載されている様なアシッドペーストによる再沈処理後、オルトジクロロベンゼン処理を施したTiOPcを用いても良い。この場合も、従来既知の合成法によるTiOPcを同様の処理により結晶形を変換したものに比して、顕著な感度向上効果を示す。

【0022】MePc、特に、TiOPcを蒸着膜として電荷発生層に用いるとき、蒸着したTiOPc膜をそのまま電荷発生層としても良いが、例えば特開昭59-166959号公報あるいは特開平4-81860号公報に記載されている様な溶媒蒸気処理を施した後、電荷発生層として用いると、更に本発明の効果を発揮する。

【0023】また、電荷輸送剤を併用した機能分離型に於いて、電荷輸送剤は一般にポリマー分散膜として用いられる。この時、電荷輸送剤として、特に制限はなく、既知の電荷輸送剤を用いることができる。例示するならば、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環を有する化合物、キノン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、エナミン化合物、スチルベン化合物あるいはアゾ化合物等である。以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はそれらの具体例に限定されるものではないことは無論である。

【0024】

【実施例】

(実施例1) フタロニトリル128g、チタンテトラブトキシド89.6g、尿素58gおよびn-オクタノール380mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成し

8

た沈殿をろ別し、沈殿をジメチルホルムアミド、アセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、TiOPcを121.6g得た(収率84.4モル%)。この生成物の元素分析値は計算値と誤差範囲内で一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニン(H₂Pc)は検出されなかった。また、X線粉末回折図はα型TiOPcの回折パターンを示した。このα型TiOPcの回折パターンを図1に示した。下記、比較例1、2との比較で本発明の優れている点が明らかである。

【0025】(比較例1) 実施例1に於いて、尿素を用いない以外は同様にして、TiOPcを75.5gを得た。しかし、FDマスペクトルでH₂Pcが検出され、赤外吸収スペクトルより、生成物は約7重量%のH₂Pcを含有すると推定された。

【0026】(比較例2) 実施例1に於いてフタロニトリル128gの代わりに1,3-ジイミノイソインドリン145gを用いた以外は同様にして、TiOPcを114g得た。しかし、FDマスペクトルでH₂Pcが検出され、赤外吸収スペクトルより、生成物は約7重量%のH₂Pcを含有すると推定された。また、尿素を用いない場合も同様にTiOPcを117g得たが、赤外吸収スペクトルより、生成物は約17重量%のH₂Pcを含有すると推定された。この結果より、本発明の方法は、尿素分解により生成したアンモニアとフタロニトリルとから1,3-ジイミノイソインドリンを生成し、更にチタンテトラブトキシドと反応してTiOPcを生成したとは考えられず、別の反応メカニズムによるものと考えられる。

【0027】(実施例2) フタロニトリル128g、チタンテトラブトキシド102.4g、尿素76.8gおよびα-クロロナフタレン150mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をジメチルホルムアミド、アセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、TiOPcを80.4g得た(収率55.8モル%)。この生成物の元素分析値は理論計算値とほぼ一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図を図2に示した。本パターンは典型的なβ型TiOPcの回折パターンを示した。

【0028】(比較例3) フタロニトリル12.8g、α-クロロナフタレン15mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で四塩化チタン4.7gを添加した。次いで、200℃に昇温し、6時間反応させた。反応液を120℃に冷却し、熱ろ過を行い、120℃に加温したα-クロロナフタレン50ml

9

1で洗浄して、 TiOPcCl_2 を得た。得られた湿ケーキをメタノール80mlに加え、加熱還流下に2時間攪拌した後、ケーキをろ別した。更に、このケーキに水80mlを加え、50℃の温度で2時間攪拌し、加水分解を行った。沈殿をろ別後、アセトン、メタノールで洗

| | C | H | N | Cl |
|-----------|-------|------|-------|-----|
| 計算値 (重量%) | 66.68 | 2.80 | 19.44 | 0 |
| 実測値 (重量%) | 65.6 | 3.0 | 19.2 | 1.2 |

また、FDマスペクトルからは核一塩素化された TiOPc(Cl) が TiOPc ピークの10重量%の強度で検出された。更に、X線粉末回折図は β 型 TiOPc の回折パターンを示した。

【0029】(実施例3) フタロニトリル5.0g、アルミニウムトリブトキシド2.74g、尿素1.17gおよびn-ブタノール6.0gを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコの内温を125℃に昇温し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をメタノール還流下で洗浄し、真空乾燥後、濃青色の $\mu-(n-C_4H_9O)AlPc$ (式中、Pcはフタロシアニン環を示す。以下、同様)を2.1g得た(収率35モル%)。この生成物の元素分析値は計算値と誤差範囲内で一致し、FDマスペクトルのシグナルも生成物の分子量に一致した。

【0030】(比較例4) 実施例3に於いて尿素を用いない以外は同様にして、反応および洗浄を行い、1.57gの黒色固体を得た。FDマスペクトルから、 $\mu-(n-C_4H_9O)AlPc$ はほとんど含有されていなかった。

【0031】(実施例4) 実施例3に於いてアルミニウムトリブトキシド2.74gの代わりにジルコニウムテトラブトキシド4.11gを用いた以外は同様にして、反応を行った。反応後、室温まで冷却し、生成した沈殿をろ別した。沈殿をメタノールで洗浄し、ジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン抽出液を濃縮し、得た固体を少量の酢酸エチルで洗浄、乾燥して、濃緑青色の $\mu-(n-C_4H_9O)_2ZrPc$ を6.37g得た(収率87.2モル%)。

【0032】(比較例5) 実施例4に於いて尿素を用いない以外は同様にして、反応および後処理を行い、0.8gの $\mu-(n-C_4H_9O)_2ZrPc$ を得た(収率11モル%)。

【0033】(実施例5) フタロニトリル2.0g、ゲルマニウムテトラエトキシド1.09g、尿素0.47gおよびn-オクタノール2.4gを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコの内温を160℃に昇温し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をメタノ

10

ールで洗浄し、真空乾燥して、 TiOPc を10.8gを得た。この生成物の元素分析値は以下の通りであり、Clを含有していた。核塩素化合物を TiOPc(Cl) と仮定すると TiOPc(Cl) は20重量%の割合で生成していることが認められた。

ール還流下で洗浄し、真空乾燥後、濃青色の $\mu-(C_2H_5O)_2GePc$ を1.2g得た(収率54.4モル%)。また、尿素を用いずに他は同様にして、反応を行ったところ、全く反応が起こらなかった。

【0034】(実施例6) 実施例5に於いてゲルマニウムテトラエトキシド1.09gの代わりにニオブペンタエトキシド1.37gを用いた以外は同様にして、反応および後処理を行った。その結果、 $\mu-(C_2H_5O)_3NbPc$ を1.0g得た(収率34.7モル%)。また、尿素を用いない以外は同様にして反応を行ったところ、得られた固体のFDマスペクトルから、 $\mu-(C_2H_5O)_3NbPc$ はほとんど検出されていなかった。

【0035】(実施例7) フタロニトリル12.8g、チタンテトラブトキシド10.2g、尿素7.8gおよびn-ブタノール15mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で18時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をアセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、 TiOPc を11.7g得た(収率81.3モル%)。この元素分析値は計算値と一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図は図1と同様の α 型 TiOPc の回折パターンを示した。

【0036】(実施例8) 実施例7に於いて尿素7.8gの代わりにホルムアミド5gを、n-ブタノールの代わりにn-オクタノールを用いた以外は同様にして6時間反応を行った。その結果、 TiOPc を8.6g得た(収率59.7モル%)。この生成物の元素分析値はほぼ計算値と一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図は α 型 TiOPc の回折パターンを示した。

【0037】(実施例9) フタロニトリル12.8g、チタンテトラブトキシド10.2g、アセトアミド7.8gおよびn-オクタノール15mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をアセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、 TiOPc を

11

10.9 g 得た (収率 75.5 モル%)。この元素分析値はほぼ計算値と一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図は α 型TiOPcの回折パターンを示した。

【0038】(実施例10) 実施例9に於いてアセトアミド7.8 gの代わりにベンズアミド12.2 gを用いた以外は同様にして反応を行い、TiOPc 12.0 gを得た (収率 83.3 モル%)。この生成物の元素分析値は計算値と誤差範囲内で一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図は α 型TiOPcの回折パターンを示した。

【0039】(実施例11) フタロニトリル128 g、チタンテトラブトキシド89.6 g、尿素58 gを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、ジメチルホルムアミド300 mlを加え、沈殿をろ過した。次いで、沈殿をアセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、TiOPcを81 g得た (収率 56.3 モル%)。この生成物の元素分析値は誤差範囲内で計算値と一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。

【0040】(実施例12) フタロニトリル128 g、チタンテトラブトキシド89.6 g、尿素58 gおよびN-メチルピロリドン500 mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をアセトン、メタノールで洗浄した。真空乾燥後、TiOPcを99.8 g得た (収率 69.3 モル%)。この生成物の元素分析値は計算値とほぼ一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。

【0041】(実施例13) フタロニトリル5.0 g、チタンテトラブトキシド3.65 gおよびn-オクタノール6 gを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計およびアンモニアガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコ内容物を145℃に加熱維持した。アンモニアガス導入管からアンモニアガスをフラスコ内容物中に導入しながら、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をメタノール還流下で洗浄し、ついで、トルエンおよびメタノールで洗浄した後、真空乾燥し、TiOPcを4.2 g得た (収率 74.7 モル%)。この生成物の元素分析値は計算値と誤差範囲内で一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシ

12

アニン (H_2Pc) は検出されなかった。また、X線粉末回折図は α 型TiOPcの回折パターンを示した。

【0042】(実施例14) 実施例13と同様の反応フラスコにチタンテトラブトキシド3.65 gを仕込み、-33℃に於いてアンモニア8 mlを加え、攪拌しながら2時間反応させた。次いで、反応容器を室温まで昇温し、フタロニトリル5.0 gおよびn-オクタノール6 gを加え、窒素雰囲気下、145℃で6時間反応を行った。実施例13と同様に処理を行って、TiOPcを4.3 gを得た (収率 76.4%)。この結果は、フタロニトリルとアンモニアがまず反応して1,3-ジイミノイソインドリンを生成し、次いで、チタンブトキシドとの反応が進行するとは考えられず、本発明の方法が新規な合成反応を利用したものであることを示している。

【0043】(実施例15) 4-t-ブチルフタロニトリル18.4 g、チタンテトラブトキシド10.2 g、尿素7.8 gおよびn-オクタノール15 mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をクロロフォルムに溶解し、シリカゲルカラムで分離精製した。さらに、溶媒を減圧下で除去し、真空乾燥後、(t-C₄H₉)₄TiOPcを13.8 g得た。この生成物の元素分析値は計算値とほぼ一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。

【0044】(実施例16) 実施例15に於いて4-t-ブチルフタロニトリル18.4 gの代わりに4-n-ブチルフタロニトリル18.4 gを用いた以外は同様にして、(n-C₄H₉)₄TiOPcを12.6 g得た。この生成物の元素分析値は計算値とほぼ一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。

【0045】(実施例17) 実施例15に於いて4-t-ブチルフタロニトリル18.4 gの代わりに4-n-ブトキシフタロニトリル20.0 gを用いた以外は同様にして、(n-C₄H₉O)₄TiOPcを13.6 g得た。この生成物の元素分析値は計算値とほぼ一致し、赤外吸収スペクトルおよびマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。下記、比較例6との比較で本発明の優れている点が明らかである。

【0046】(比較例6) 4-n-ブトキシフタロニトリル20.0 gおよび α -クロロナフタレン15 mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら窒素雰囲気下で四塩化チタン4.7 gを添加した。次いで、200℃に昇温し、6時間反応させた。反応終了後、室温に冷却し、メタノール30 mlを加え、生成した沈殿をろ別した。さらに、クロロフォルムを用いて、シリカゲル

13

カラムで分離精製し、 $(n-C_4H_9O)_4TiOPc$ を9.2g得た。このFDマスペクトルから、 $TiOPc$ 分子中、塩素が1~6個導入された核塩素化合物が検出された。

【0047】(実施例18) チタンテトラブトキシド10.2g、アセトアミド7.8gおよびn-オクタノール15mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを130℃の油浴に浸し、1時間反応させた。次いで、フタロニトリル12.8gを加え、150℃の反応温度で6時間反応を行った。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をアセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、 $TiOPc$ を11.9g得た(収率82.6モル%)。この生成物の元素分析値は計算値とほぼ一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図は α 型 $TiOPc$ の回折パターンを示した。

【0048】(実施例19) フタロニトリル12.8g、チタンテトラブトキシド10.2g、チオ尿素9.1gおよびn-ブタノール15mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で6時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をアセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、 $TiOPc$ を9.2g得た(収率63.9モル%)。この生成物の元素分析値は計算値と一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図は α 型 $TiOPc$ の回折パターンを示した。

【0049】(実施例20) 実施例19に於いてチオ尿素有の代わりにチオアセトアミド9.0gを用いた以外は同様にして、 $TiOPc$ を9.8g得た(収率68.1モル%)。この生成物の元素分析値は計算値と一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。また、X線粉末回折図は α 型 $TiOPc$ の回折パターンを示した。

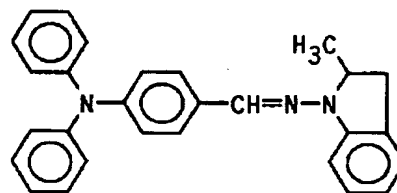
【0050】(実施例21) フタロニトリル12.8g、チタンテトラブトキシド9.3g、尿素6.0gおよびベンジルアルコール38mlを室温で、攪拌器、還流冷却器、温度計および窒素ガス導入管付きの4口フラスコに入れ、攪拌しながら、窒素雰囲気下でフラスコを160℃の油浴に浸し、その温度で2時間反応させた。反応終了後、生成した沈殿をろ別し、沈殿をアセトン、メタノールで洗浄し、真空乾燥後、 $TiOPc$ を10.5g(収率72.9モル%)得た。この生成物の元素分析値は計算値と一致し、赤外吸収スペクトルおよびFDマスペクトルからは無金属フタロシアニンは検出されなかった。

14

【0051】(実施例22) 実施例1で得た $TiOPc$ 40gを98重量%硫酸400mlに氷冷下で溶解し、氷水1600ml中に30分を要して滴下した。生成した沈殿をろ別し、蒸留水を用いて、ろ液が中性を示すまで十分に洗浄し、ウェットケーキ105gを得た(いわゆるアシッドペースト処理)。このウェットケーキのうち、50gを60℃の真空乾燥器中で24時間乾燥した。乾燥した $TiOPc$ 0.36g、1.23重量%のブチラール樹脂溶液15g(ジクロロメタン/1,1,2-トリクロロエタン溶液)およびガラスビーズをマヨネーズ瓶に仕込み、ペイントシェーカーで3時間分散した後、この分散液をアルミニウムマイラーフィルム上にバーコーターを用いて塗布、乾燥し、膜厚0.5 μ mの電荷発生層を形成した。電荷発生層のX線回折図では、 2θ 7.5°、28.6°が $TiOPc$ に起因する主たるシグナルであり、 α 型結晶形であった。この電荷発生層の上に、下記構造式

【0052】

【化1】



【0053】で表される電荷輸送剤9g、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製、ユーピロンPCZ-200)10g、ジクロロメタン/クロロベンゼン混合溶媒73gからなる電荷輸送剤溶液をバーコーターを用いて塗布、乾燥して膜厚10 μ mの電荷輸送層を積層し、機能分離型の感光層を有する電子写真感光体を得た。この電子写真感光体の感度指標として半減露光量($E_{1/2}$; erg/cm^2)を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製EPA8100)により測定した。すなわち、暗所で7KVのコロナ放電により感光体を帯電させ、5秒間暗時に保持し、次いで、波長790nm、強度1 μ W/ cm^2 の単色光を10秒照射し、表面電位の減衰を測定して、半減露光量($E_{1/2}$; erg/cm^2)を求めた。半減露光量は小さい数値程、高感度であることを示す。この時の電子写真感光体の $E_{1/2}$ は2.8 erg/cm^2 であった。また、波長分光感度、すなわち各照射光の波長に対する分光感度(半減露光量の逆数; $1/E_{1/2}$; cm^2/erg)を下記比較例7と合わせ、図3に示した(図中、●は実施例22、○は比較例7の分光感度を示す)。半減露光量および分光感度曲線から、本発明の製造方法で得た α 型 $TiOPc$ は従来の合成法により得た塩素化合物を含む α 型 $TiOPc$ に比して高感度であることが明らかである。

【0054】(比較例7) 比較例3と同様にして得た $TiOPc$ 40gを実施例22と同様にしてアシッドペー

15

スト処理を行い、得たウェットケーキの一部を乾燥し、実施例22と同様にして電子写真感光体を作成した。この電荷発生層のX線回折図は、実施例22とおなじく、 $2\theta 7.5^\circ$ 、 28.6° がTiOPcに起因する主たるシグナルを示し、 α 型結晶形であった。この電子写真感光体の $E_{1/2}$ は 4.2 erg/cm^2 であり、本発明の製造方法で得た α 型TiOPcに比して劣った値であった。また、分光感度曲線を実施例22と合わせ、図3に示したが、図3からも従来既知の合成法により得た塩素化合物を含む α 型TiOPcの感度は本発明の製造方法で得た α 型TiOPcに比して劣ることが明らかである。

【0055】（実施例23）実施例22で得たウェットケーキ50gを蒸留水360mlに懸濁し、オルトジクロロベンゼン27mlを加えて、攪拌しながら60℃の温度に1時間、維持し、結晶形の変換を行った。固体をろ別し、メタノールで充分洗浄、乾燥してTiOPcを得た。このTiOPcを用い、実施例22と同様にして電子写真感光体を作製した。この電荷発生層のX線回折図では、 $2\theta 27.3^\circ$ がTiOPcに起因する主たるシグナルであり、D型結晶形であった。この電子写真感光体の $E_{1/2}$ は 1.7 erg/cm^2 であった。また、分光感度曲線を下記比較例8と合わせ、図4に示した（図中、▲は実施例23、△比較例8の分光感度を示す）。半減露光量および分光感度曲線から、本発明の製造方法で得たD型TiOPcは従来既知の合成法により得たD型TiOPcに比して高感度であることが明らかである。

【0056】（比較例8）比較例7で得たウェットケーキ50gを、実施例23と同様にして結晶形を変換し、次いで電子写真感光体を作成した。この電荷発生層のX線回折図は、実施例23と同じく、 $2\theta 27.3^\circ$ にTiOPcに起因する主たるシグナルを示し、D型結晶形であった。この電子写真感光体の $E_{1/2}$ は 2.0 erg/cm^2 であり、実施例23で作成した電子写真感光体のTiOPcに比して劣った値であった。また、分光感度曲線を実施例23と合わせ、図4に示したが、図4からも従来既知の合成法により得た塩素化合物を含むD型TiOPcの感度は本発明の製造方法で得たD型TiOPcに比して劣ることが明らかである。

【0057】（実施例24）実施例1で得たTiOPcを原料として用い、 10^{-6} トルの真空中、 0.05 nm/s の蒸着速度で、アルミニウムマイラーフィルム上に、 $0.1 \mu\text{m}$ の厚さのTiOPc蒸着膜を電荷発生層として形成した。この電荷発生層上に実施例22と同様にして、電荷輸送層を形成し、機能分離型の電子写真感光体を得た。次いで、実施例22と同様にして、この電子写真感光体の $E_{1/2}$ および分光感度を測定した。電荷発生層のTiOPcは、電荷輸送層形成時の溶媒により結晶変換が起こり、 α 型結晶形であった。この電子写真

16

感光体の $E_{1/2}$ および分光感度の傾向は、実施例22と同様の傾向を示し、下記比較例9で作成した電子写真感光体に比して高感度であり、本発明の製造方法で得たTiOPc蒸着膜を電荷発生層とした電子写真感光体に於いても、従来既知の合成法による塩素化合物を含むTiOPcに比して高感度を示すことが明らかである。

【0058】（比較例9）比較例3で得たTiOPcを原料として用いた以外は実施例24と同様にして電子写真感光体を作成し、 $E_{1/2}$ および分光感度を測定した。この電子写真感光体の $E_{1/2}$ および分光感度の傾向は、比較例7と同様の傾向を示し、従来既知の合成法による塩素化合物を含むTiOPcの感度は本発明の製造方法で得たTiOPcに比して劣ることが明らかである。

【0059】（実施例25）実施例22で得たアシッドペースト処理後の乾燥TiOPc1g、14重量%のポリエステル樹脂〔（株）東洋紡社製、バイロン200〕を含有するジクロロメタン/1,1,2-トリクロロエタン混合溶液14gおよびガラスビーズをマヨネーズ瓶に仕込み、ペイントシェーカーで2時間分散した。この分散液をアルミニウムマイラーフィルム上にバーコーターを用いて乾燥膜厚が $10 \mu\text{m}$ となるように塗布し、単層型電子写真感光体を作製した。この電子写真感光体の $E_{1/2}$ および分光感度の傾向は、実施例22と同様の傾向を示し、下記比較例10で作成した電子写真感光体に比して高感度であり、本発明の製造方法で得たTiOPcを用いた単層型電子写真感光体に於いても、従来既知の合成法による塩素化合物を含むTiOPcに比して高感度を示すことが明らかである。

【0060】（比較例10）比較例3で得たTiOPcを原料として用いた以外は実施例25と同様にして電子写真感光体を作成し、 $E_{1/2}$ および分光感度を測定した。この電子写真感光体の $E_{1/2}$ および分光感度の傾向は、比較例7と同様の傾向を示し、従来既知の合成法による塩素化合物を含むTiOPcの感度は本発明の製造方法で得たTiOPcに比して劣ることが明らかである。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の金属フタロシアニン類の製造方法によれば、核塩素化不純物や無金属フタロシアニン等の不純物を含有しない金属フタロシアニンを、一段の簡易な反応で得ることができ、その電子写真特性は従来既知の製造方法により得た金属フタロシアニンに比して格段に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で得た α 型TiOPcのX線粉末回折図である。

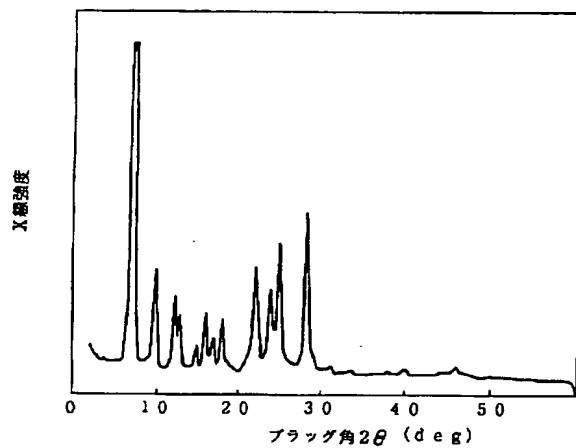
【図2】本発明の実施例2で得た β 型TiOPcのX線粉末回折図である。

【図3】本発明の実施例22および比較例7で得た α 型TiOPcの分光感度曲線である。

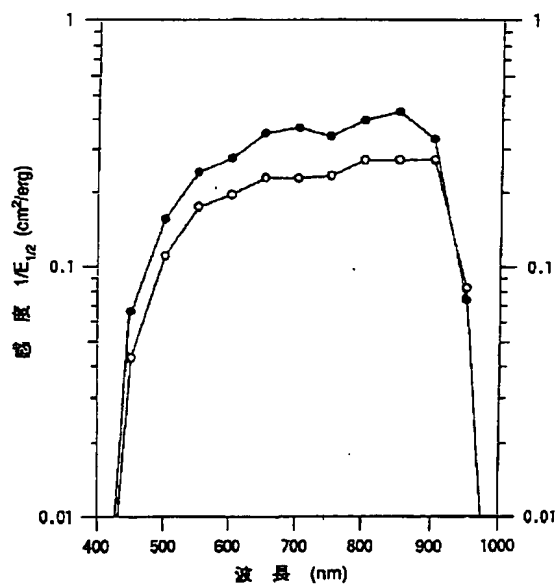
17

【図4】本発明の実施例23および比較例8で得たD型

【図1】



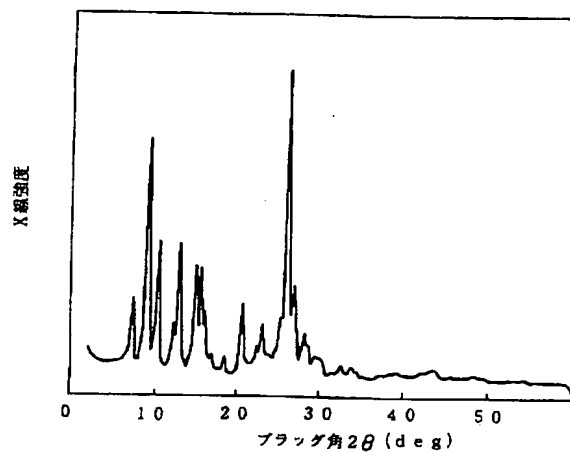
【図3】



18

TiOPcの分光感度曲線である。

【図2】



【図4】

